

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-309511
(43)Date of publication of application : 25.12.1990

(51)Int.Cl. H01B 5/14

(21)Application number : 01-130740 (71)Applicant : SHOWA DENKO KK
(22)Date of filing : 24.05.1989 (72)Inventor : OBARA NOBUHIKO
IZAWA HIROZUMI

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To make a conductive film thin to decrease etching so as to get transparent conductive film with an increased yield by adding a specified metal to indium oxide as a main component to lower resistance.

CONSTITUTION: Transparent conductive film whose main component is indium oxide (In_2O_3) is constituted such that it contains at least one of ZrO_2 at $x\text{mol\%}$, Nb_2O_5 at $y\text{mol\%}$ and Ta_2O_5 at $z\text{mol\%}$ of indium (In_2O_3), respectively, within a range where $0 \leq x \leq 20$, $0 \leq y \leq 1.7$, $0 \leq z \leq 16.5$, $x+y+2z \geq 2$, $x+1.2y+1.2z \leq 20$. The values of x , y and $z\text{mol\%}$ are the values referring to 100mol% of the whole composition including the quantity of In_2O_3 . The transparent conductive film constituted thereof has a good film characteristic so that it is possible to reduce film thickness and also decrease an etching time and increase a yield.

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-309511

⑤Int.Cl.⁵

H 01 B 5/14

識別記号

府内整理番号

A 2116-5G

④公開 平成2年(1990)12月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

④発明の名称 透明導電膜

②特 願 平1-130740

②出 願 平1(1989)5月24日

⑦発明者 小原 進彦 長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社微粉研究センター内

⑦発明者 伊沢 広純 長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社微粉研究センター内

⑦出願人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑦代理人 弁理士 寺田 實

明細書

1. 発明の名称

透明導電膜

2. 特許請求の範囲

酸化インジウム (In_2O_3) を主成分とする透明導電膜において、 In_2O_3 に対して ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 の少なくとも1種を

 ZrO_2 x mol% Nb_2O_5 y mol% Ta_2O_5 z mol%

含み、

 $0 \leq x \leq 20$ $0 \leq y \leq 17$ $0 \leq z \leq 16.5$ $x + 2y + 2z \geq 2$ $x + 1.2y + 1.2z \leq 20$

を満たす範囲を特徴とする透明導電膜。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は透明導電膜に関し、特に液晶ディスプ

レイ、エレクトロルミネンス、エレクトロクロミックディスプレイ等の透明電極に用いるのに好適な透明導電膜に関する。

〔従来の技術〕

透明導電膜としては金、白金等の金属あるいは酸化錫、酸化インジウム等の酸化物を基板上に成膜したものが知られている。このなかで液晶表示等に用いられるのは酸化インジウムに酸化錫を添加したITO (Indium-Tin Oxide) が主流である。それはITOの高透明性、低抵抗性の他、エッチング性、化学的安定性、基板への付着性等が良好なためである。

原子価制御に基づく半導体化機構による透明導電膜の低抵抗化技術はITOのほか、次の様な例がある。

特開昭59-163707ではITOに酸化ルテニウム、酸化鉛、酸化銅を添加し、最も良い値として、比抵抗 $0.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 、光透過率88%の特性を得ている。特開昭59-71205ではITOに酸化りんを1.01~3 wt%添加し最も良い値として、

1000Å厚さにて抵抗 $0.3\Omega/\square$ (比抵抗 $3 \times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$)、光透過率90%の特性を得ている。特開昭61-294703では酸化インジウムにフッ化アルミニウムを添加し最も良い値として、600Å厚さにて抵抗 $220\Omega/\square$ ($3 \times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$)、光透過率85%の特性を得ている。特開昭63-78404ではITOにフッ化アルミニウムを添加し最も良い値として、500Å厚さにて $5\Omega/\square$ ($0.75 \times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$)、光透過率84%の特性を得ている。

一方、還元に基づく半導体化により透明導電膜の低抵抗を計る例としては、U.S.P. 4,399,194がある。

U.S.P. 4,399,194では酸化インジウムに酸化ジルコニウムを40~60wt%添加し、比抵抗 $4.4 \times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ 、光透過率80%の特性を得ている。

透明導電膜の成膜方法としては真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等の物理蒸着法、熱分解等の化学反応で成膜する化学蒸着法、スプレー、ディップ等による塗布法等がある。このなかで膜の緻密性が良く低抵抗膜が容易に得ら

れることから物理蒸着法、そのなかでもスパッタリング法が主流となっている。

[発明が解決しようとする課題]

ここ数年、ワープロ、テレビ用等に液晶表示が多用され、その液晶画面の大型化が進んできた結果、従来の透明導電膜の比抵抗値を悪くすることなく、光透過率を向上させる必要が生じてきた。この際に、比抵抗値を低抵抗で維持することは、電極の膜厚を薄くすることができ、そのため良好なエッチング性も可能となるのである。透明導電膜の膜厚が2000Åを越えるとエッチング時間が長くなり、パターンの断線、膜表面状態の悪化による抵抗不均一性等を起こし歩留りの低下をきたす。

本発明は、従来使用されている透明導電膜の比抵抗 $2 \times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ は維持することは勿論、更により低い比抵抗値のものを目指し、導電膜をより薄くし、エッチング時間を短縮するとともに歩留りを向上し、更に光透過率として90%程度を確保することを本発明の目的とする。

$$x + 2y + 2z \geq 2$$

$$x + 1.2y + 1.2z \leq 2.0$$

を満たす範囲を特徴とする透明導電膜を見出した。なお、x, y, z mol%の数値は、 In_2O_3 量を含めた全体の組成を100 mol%とした表示に基づく値である。

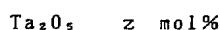
In_2O_3 に対して、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 を単独にそれぞれ添加したとき、2.0、1.0、1.0 mol%未満の添加では膜の抵抗値は従来のITOに比べ高い。 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 を複合で添加した場合、 $x + 2y + 2z$ の値が2 mol%未満の場合も抵抗は従来のITOより高い。これらの添加量より増すにつれ、単独で添加した場合も、複合で添加した場合も、透明導電膜の抵抗値は下がってくる。これは、原子価制御による半導体化であると考えられる。

しかし、さらにそれらの添加量が増すと逆に抵抗は上がり始め、単独に添加したときではそれぞれ $x = 20\text{ mol\%}$ 、 $y = 17\text{ mol\%}$ 、 $z = 16.5\text{ mol\%}$ を、複合で添加したときでは、 $x + 1.2y +$

[課題を解決するための手段]

本発明者はある金属酸化物にその金属と異なる価数の金属元素を添加すると原子価制御により半導体化することに着目し、酸化インジウムの場合は4価以上の金属の添加により低抵抗化することになるが、この際、3価のインジウムイオン半径に近い金属イオンを添加することにより酸化インジウムの結晶格子の歪を増大させることができない様な金属元素の添加につき種々検討した結果、本発明に到った。

すなわち、酸化インジウム(In_2O_3)を主成分とする透明導電膜において、 In_2O_3 に対して ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 の少なくとも1種を



含み、

$$0 \leq x \leq 2.0$$

$$0 \leq y \leq 1.7$$

$$0 \leq z \leq 1.6.5$$

z の値が、20 mol% を越えると従来の ITO の抵抗値より高くなる。これは、過剰の添加物が格子間に入り、格子を歪ませ、電子移動度が低下し、抵抗値が高くなるためと考えられる。抵抗値の高い組成範囲でも成膜された膜を還元雰囲気の強い条件で低抵抗化することも可能であるが、透過率が落ちる。この組成範囲ではキャリア濃度が増すために透過率が落ちるものと考えられる。

前述の U.S.P. 4,399,194 は、 In_2O_3 と ZrO_2 とかなる組成であるが、上記の様に強制的な還元による半導体化機構によりもので、そのため透過率が 80% と低い。

これに対し、本発明は、 ZrO_2 の添加量が少ない領域で原子価制御による半導体化であるため、格子歪を小さくでき、キャリア移動度を高め、キャリア濃度を低く抑えることが可能なため、高透過率のものが得られると考えられる。

従来の ITO で添加されている SnO_2 の一部を ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 によって置換えても同様の良好な透明導電膜が得られる。

0.5 : 9.5 から 4 : 6 の範囲の割合で、特に合金の場合には 4 : 6 程度の強い酸化性雰囲気で、 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ Torr 程度まで混合ガスを導入し、基板温度 200~350 °C で蒸着速度 10 Å/sec 以下で成膜する。

この際、 O_2 分圧が上記の値より低過ぎると、膜の透過率が低く抵抗値も高い。 O_2 分圧が高くなると透過率が高くなり、抵抗値は低下してくるが、高くなり過ぎると抵抗値は、逆に増加する。また、基板温度も 200°C 未満では透過率、抵抗値が劣り、350°C を越えるとまた抵抗値が劣る。蒸着速度が 10 Å/sec を越えて膜の透過率、抵抗値が劣る。

以上のこと考慮しつつ、膜の透過率が 90% 以上で、もっとも低い抵抗値をとるスパッタリング条件を選ぶことになる。

また、電子ビーム蒸着法で成膜する場合には、Ar ガスは導入しないが酸素ガスを導入し、基板加熱することは、スパッタリングと同様で、蒸着速度は電子ビームの電圧、電流、ビーム径で決ま

透明導電膜の成膜法としては、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法が一般的であるが、他にイオンプレーティング法、化学蒸着法、塗布法等があり、各成膜方法に適した原料により適宜その方法が選ばれる。

スパッタリング法、電子ビーム蒸着法では、蒸着材として、インジウムと添加元素の酸化物の焼結体またはこれらの合金が用いられる。

蒸着材としての酸化物焼結体は、その原料として酸化物、金属、水酸化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩等が用いられ、これらのインジウムおよび添加元素を含む化合物をポールミル等により混合し、400~1400 °C で粉末状態で仮焼後、PVA、PVB 等のバインダーを加え、スプレードライ等で造粒し、500~2,000 kg/cm² 程度で成形して焼結して造られる。

焼結温度は 1200~1600 °C である。スパッタリングで成膜する場合には、蒸着材としての焼結体または合金と被成膜基板とをセットした後 10^{-5} Torr 以下に真空引きした後、酸素と Ar をモル比にて

る。 O_2 分圧、基板温度、蒸着速度を適当に選び、透過率 90% 以上で抵抗値の最も低い膜を得る。最初の到達真空度としては 10^{-5} Torr 以下とし、その後の O_2 分圧を $0.5 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-4}$ Torr、基板温度 200~400 °C、蒸着速度 0.5~10 Å/sec が適当な条件である。

スパッタリング、電子ビーム蒸着法、化学蒸着法、塗布法等の成膜法のうちではスパッタリングが最も広い添加量の範囲で低抵抗膜が得られることが知られている。

被成膜基板としては、ガラス、プラスチックのシートやフィルム等あるいは、それらに保護膜や機能性膜を施したもの等が用いられる。

[実施例]

以下、本発明を実施例にて詳しく説明する。

実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 4

In_2O_3 に対し ZrO_2 を添加するものにつき、表・1 に示す組成になる様に、 In_2O_3 と ZrO_2 を秤量し、エタノールを加え 50% スラリー濃度にてナイロン製ポールミルで 48 時間湿式混合した。得られ

たスラリーを60℃にて乾燥し、1400℃で大気中で10時間仮焼した。次に、それをナイロン製ポールミルにて24時間乾式粉碎した。この粉碎粉に対し、2.5% PVA水溶液を20wt%加えて、スプレードライヤにて、平均粒径20μに造粒した。この顆粒を1ton/cm²で加圧成形し、直径70mmφ、厚さ10mmの成形体を得た。

この成形体を大気中にて1450℃で15時間焼成し、スパッタリングターゲットを造った。

このターゲットを高周波マグネットロンスパッタリング装置にセットし、 1×10^{-6} Torrまで真空に引いた後、酸素とアルゴンガスをmol比で1:9の割合で 5×10^3 Torrまで導入し、スライドグラス(寸法76×26×1mm)基板を300℃に加熱し、成膜速度3Å/secの条件で透明導電膜を作成した。

得られた透明導電膜の膜厚、光透過率、比抵抗の特性を測定し、それらを表・1に併記した。

膜厚は成膜時にマスキングし膜生成後、膜とマスキングを除去した基板との段差をランクテー

ラーボブソン製タリスティップによる段差測定で求めた。

光透過率は、東海光学製分光器にて550nm光の透過率である。

また、比抵抗は膜上に直線上に4ヶ所導線を半田付けし、4端子法により測定した。

膜化後の組成は厳密にはスパッタリングターゲット組成よりずれるが、添加元素の含量のずれは、±0.05 mol%程度であることを化学分析により確めた。

表・1でわかる様にZrO₂の添加量が増すに従い、比抵抗が次第に減少するが10 mol%程度を越えると逆に比抵抗は増加した。

表・1に示した範囲では光透過率は90%以上であり、ZrO₂の添加量が2~20 mol%の範囲で従来のITOの値 2×10^{-4} Ω·cmより優れた比抵抗を示した。

(以下余白)

実施例8~15、比較例5~7

In₂O₃にNb₂O₅を添加するものにつき、表・2に示す組成に対し、実施例1~7と同様に、スパッタリングターゲットを造り、同一条件でスパッタリングし透明導電膜を作成した。それらの膜特性も表・2に示した。

(以下余白)

表・1

実施例 比較例 番号	組成(mol%)		膜厚 (Å)	光透過率 (%)	比抵抗 (×10 ⁴ Ω·cm)
	In ₂ O ₃	ZrO ₂			
比較例・1	98.2	1.8	1020	90	2.3
実施例・1 〃 2 〃 3 〃 4 〃 5 〃 6 〃 7	98.0 97.8 95.0 90.5 85 81 80	2.0 2.2 5.0 9.5 15 19 20	1050 1010 980 990 1000 1030 1010	90 91 90 91 90 90 90	1.8 1.7 1.1 0.5 1.0 1.6 1.7
比較例・2 〃 3 〃 4	79 75 50	21 25 50	1000 1020 980	90 90 91	1.9 2.1 21.0

表・2

実施例 比較例 番号	組成 (mol%)		膜厚 (Å)	光透過率 (%)	比抵抗 ($\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$)
	In ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅			
比較例・5	99.2	0.8	1000	90	2.8
実施例・8	99.0	1.0	1030	90	1.8
〃 9	98.8	1.2	1010	91	1.6
〃 10	97	3	1000	91	1.0
〃 11	95	5	1010	90	0.7
〃 12	92	8	980	90	0.4
〃 13	85	15	1030	91	1.3
〃 14	84	16	1020	90	1.5
〃 15	83	17	1000	90	1.8
比較例・6	82	18	970	91	2.0
〃 7	80	20	1010	91	2.2

Nb₂O₅ の添加量が増すに従い、比抵抗はまずは減少していくが、8 mol%を越えると逆に増加した。

Nb₂O₅ の添加量 1.0~17 mol%の範囲で比抵抗 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の優れた特性を示した。

実施例 16~22、比較例 8~10

In₂O₃ に Ta₂O₅ を添加するものにつき、表・3 に示す組成に対し実施例 1~7 と同様に、スパッタリングターゲットを造り、同一条件でスパッタリングし透明導電膜を作成した。それらの膜特性も表・3 に示した。

(以下余白)

表・3

実施例 比較例 番号	組成 (mol%)		膜厚 (Å)	光透過率 (%)	比抵抗 ($\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$)
	In ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅			
比較例・8	99.2	0.8	1000	91	3.1
実施例・16	99.0	1.0	1030	90	1.8
〃 17	98.8	1.2	990	90	1.7
〃 18	97.0	3.0	1020	90	1.3
〃 19	95.0	5.0	1050	90	1.0
〃 20	90.0	10.0	1000	90	0.5
〃 21	85.0	15.0	1010	90	0.8
〃 22	83.5	16.5	980	90	1.8
比較例・9	83.0	17.0	1000	91	2.0
〃 10	80.0	20.0	1030	90	2.5

Ta₂O₅ の添加量が増すに従い、比抵抗はまずは減少していくが、10 mol%を越えると逆に増加した。

Ta₂O₅ の添加量 1.0~16.5 mol%の範囲で比抵抗 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の優れた特性を示した。

実施例 23~34、比較例 11~18

In₂O₃ に ZrO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅ のうち 2~3 種の酸化物を添加するものにつき、表・4 に示す組成に対し実施例 1~7 と同様に、スパッタリングターゲットを造り、同一条件でスパッタリングし透明導電膜を作成した。それらの膜特性も表・4 に示した。

ZrO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅ のそれぞれの添加量を x, y, z mol% とし、比抵抗が $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満となる最適の添加量範囲は

$$x + 2y + 2z \geq 2$$

$$x + 1.2y + 1.2z \leq 20$$

の条件を満たす範囲であることが見出せた。

比較例 11~14 の様に $x + 2y + 2z < 2$ である範囲および比較例 15~18 の様に $x +$

$1 \cdot 2y + 1 \cdot 2z > 20$ である範囲では膜の比
抵抗が高い。

(以下余白)

表・4

実施例 比較例 番号	組成 (mol%)				膜厚 (Å)	光透過率 (%)	比抵抗 ($\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$)
	In ₂ O ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅			
比較例・11	98.8	0.5	0.7	0	990	90	3.5
実施例・23	98.7	0.5	0.8	0	1000	90	1.8
比較例・12	98.55	1.0	0.45	0	1000	91	4.4
実施例・24	98.45	1.0	0.55	0	980	90	1.7
比較例・13	98.55	1.0	0	0.45	1020	90	2.6
実施例・25	98.45	1.0	0	0.55	1010	90	1.8
比較例・14	98.75	0.6	0.3	0.35	1030	90	4.5
実施例・26	98.65	0.6	0.3	0.45	1050	91	1.7
〃 27	90.0	5.0	5.0	0	1010	90	0.5
〃 28	90.0	5.0	0	5.0	1030	90	0.6
〃 29	90.0	0	5.0	5.0	1020	90	0.3
〃 30	91.0	3.0	3.0	3.0	1040	91	0.5
〃 31	83.0	5.0	12.0	0	980	90	1.8
比較例・15	82.0	5.0	13.0	0	1000	91	2.2
実施例・32	82.0	10.0	8.0	0	1020	91	1.7
比較例・16	81.0	10.0	9.0	0	1000	91	3.0
実施例・33	82.0	10.0	0	8.0	1010	90	1.8
比較例・17	81.0	10.0	0	9.0	1030	91	2.8
実施例・34	83.0	6.0	6.0	5.0	990	90	1.8
比較例・18	82.0	6.0	6.0	6.0	1000	90	2.3

実施例35～37、比較例19

In_2O_3 に SnO_2 を添加したITOにつきその SnO_2 の添加の一部に対し ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 を添加したものとして表・5に示す組成のもので検討した。スパッタリングターゲットの造り方およびスパッタリング条件は実施例1～7と同様にした。それらの膜特性も表・5に示した。

(以下余白)

表・5

実施例 比較 番号	組成 (mol%)				膜厚 (Å)	光透過率 (%)	$(\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm})$	比抵抗
	In_2O_3	SnO_2	ZrO_2	Nb_2O_5				
実施例・35	91	4	5	0	0	1020	90	0.8
" 36	91	4	0	5	0	1000	91	0.7
" 37	91	4	0	0	5	1000	91	0.5
比較例・19	91	9	0	0	0	1030	91	2.0

[発明の効果]

本発明の添加範囲内の ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 の少なくとも一種類の In_2O_3 に対する添加による透明導電膜は、従来のITOの膜特性を凌ぐ特性を有し、膜厚を薄くすることが可能となり、エッチング性の改善、更にはそれに伴う歩留りの向上を来たすものである。

手続補正書(自発)

平成元年11月7日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第130740号

2. 発明の名称

透明導電膜

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区芝大門一丁目13番 9号

名称 (200) 昭和电工株式会社

代表者 村田一

4. 代理人 (郵便番号 105)

居所 東京都港区芝大門一丁目13番 9号

昭和电工株式会社内

電話 東京 432-5111番 (大代表)

氏名 (9417) 弁理士 寺田 實



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

6. 補正の内容

(1) 明細書第3頁第5行中「 $(3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm})$ 」とあるのを「 $(13 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm})$ 」と補正する。

(2) 同第3頁第8行中「600Å」とあるのを「1500Å」と補正する。

(3) 同第4頁下から第5行中「 2×20^{-4} 」とあるのを「 2×10^{-4} 」と補正する。

(4) 同第7頁第11行中「よりもで」とあるのを「よるもので」と補正する。

(5) 同第8頁下から第6行中「kg/cm」とあるのを「kg/cm²」と補正する。

(6) 同第11頁第5行中「μ」とあるのを「μm」と補正する。

(7) 同第11頁下から第8行中「 5×10^3 」とあるのを「 5×10^{-3} 」と補正する。

(8) 同第13頁の表・1中右上欄の比抵抗の単位「 $(\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm})$ 」とあるのを「 $(\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm})$ 」と補正する。

・cm)」と補正する。

(9) 同第15頁の表・2中右上欄の比抵抗の単位「 $(\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm})$ 」とあるのを「 $(\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm})$ 」と補正する。

(10) 同第17頁の表・3中右上欄の比抵抗の単位「 $(\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm})$ 」とあるのを「 $(\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm})$ 」と補正する。

(11) 同第20頁の表・4中右上欄の比抵抗の単位「 $(\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm})$ 」とあるのを「 $(\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm})$ 」と補正する。

(12) 同第22頁の表・5中右上欄の比抵抗の単位「 $(\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm})$ 」とあるのを「 $(\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm})$ 」と補正する。

以上